

## \* NOTICES \*

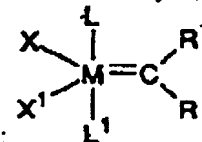
JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

## [Claim(s)]

1. It is the Manufacture Approach of Poly Cycloolefin Which Comes to Contain Process Which Carries Out Polymerization of the Olefin under Existence of Cross Linking Agent and Catalyst,

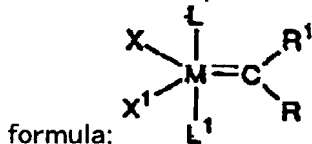


and Said Cross Linking Agent Contains Peroxide, and Said Catalyst is Formula. :

inside of formula, and M -- Os or Ru -- it is -- R and R1 -- hydrogen or C1-C -- 20 alkyl C2-C20 alkenyl, C2-C20 alkynyl, C2-C20 alkoxy carbonyl, Aryl, C1-C20 carboxylate, and C1-C20 alkoxy \*\* It is chosen independently of the hydrocarbon chosen from the group which consists of C2-C20 alkenyloxy, C2-C20 alkynyloxy, and aryloxy. X and X1 are chosen independently of all anion nature ligands -- having -- and -- L and L1 are chosen independently of all neutral electronic donors.

The manufacture approach of the poly cycloolefin which is a \*\* ruthenium or an osmium carbene complex.

2. Approach containing peroxide chosen from group which said cross linking agent becomes from t-butyl peroxide, 2, 5-dimethyl -2, 5-G (tert-butylperoxy) hexyne -3, G tert-butyl peroxide and 2, 5-dimethyl -2, 5-G (tert-butylperoxy) hexanes, or such mixture according to claim 1.
3. the amount of a cross linking agent -- about [ of the mixture of a catalyst, a cross linking agent, and a monomer ] -- about [ 0.01 v% - ] -- the approach according to claim 1 of being 10 v%.
4. Approach according to claim 1 olefin is annular or non-ring type.
5. Approach according to claim 1 L and L1 are trialkylphosphine ligands.
6. Approach according to claim 5 by which L and L1 are chosen independently of group which consists of P (isopropyl)3, P (cyclopentyl)3, and P (cyclohexyl)3.
7. Approach according to claim 1 polymerization happens under [ of a solvent ] absent.
8. Approach according to claim 4 annular olefin is norbornene or norbornene derivative.
9. Approach according to claim 8 annular olefin is dicyclopentadiene.
- 10.a) the process which carries out the polymerization of the olefin with a catalyst under existence of a peroxide, and generates the poly cycloolefin polymer -- [ -- said catalyst --



inside of formula, and M -- Os or Ru -- it is -- R and R1 -- hydrogen or C1-C -- 20 alkyl C2-C20 alkenyl, C2-C20 alkynyl, C2-C20 alkoxy carbonyl, Aryl, C1-C20 carboxylate, and C1-C20 alkoxy \*\* It is chosen independently of the hydrocarbon chosen from the group which consists of C2-C20 alkenyloxy, C2-C20 alkynyloxy, and aryloxy. X and X1 are chosen independently of all

anion nature ligands -- having -- and -- L and L1 are chosen independently of all neutral electronic donors.

] which is a \*\* ruthenium or an osmium carbene complex the process which disassembles b peroxide in a polymer and generates the reactant kind of said peroxide -- and -- c -- the manufacture approach of the poly cycloolefin which comes to contain the process which forms bridge formation into a polymer using said reactant kind.

11. The approach according to claim 10 L and L1 are trialkylphosphine ligands.

12. The approach according to claim 11 by which L and L1 are chosen among said catalyst independently of the group which consists of P (isopropyl)3, P (cyclopentyl)3, and P (cyclohexyl) 3.

13. The approach according to claim 10 chosen from the group which said peroxide becomes from t-butyl peroxide, 2, the 5-dimethyl -2, 5-G (tert-butylperoxy) hexyne -3, G tert-butyl peroxide and 2, the 5-dimethyl -2, 5-G (tert-butylperoxy) hexanes, or such mixture.

14. the amount of a peroxide -- about [ of a catalyst, a peroxide, and the mixture of a monomer ] -- about [ 0.01 v% - ] -- the approach according to claim 10 of being 10v%.

15. The approach according to claim 10 an olefin is annular or a non-ring type.

16. The approach according to claim 15 an annular olefin is norbornene or a norbornene derivative.

17. The approach according to claim 16 an annular olefin is a dicyclopentadiene.

18. The approach according to claim 10 a polymerization happens under [ of a solvent ] absent.

19.a) process (said catalyst is 2(P(cyclopentyl) 3) Cl2RuCHPh or (P(cyclohexyl) 3) 2Cl2RuCHPh) which generates the poly cycloolefin polymer under existence of a peroxide and a catalyst the process which disassembles b peroxide and generates a free radical kind in a polymer -- and -- c -- double decomposition polymerization method of the olefin which comes to contain the process which constructs a bridge with a free radical in the polymer.

20. The approach according to claim 19 an olefin is annular or a non-ring type.

21. The approach according to claim 20 an annular olefin is norbornene or a norbornene derivative.

22. The approach according to claim 21 an annular olefin is a dicyclopentadiene.

23. The approach according to claim 19 chosen from the group which said peroxide becomes from t-butyl peroxide, 2, the 5-dimethyl -2, 5-G (tert-butylperoxy) hexyne -3, G tert-butyl peroxide and 2, the 5-dimethyl -2, 5-G (tert-butylperoxy) hexanes, or such mixture.

24. the amount of a peroxide -- about [ of a catalyst, a peroxide, and the mixture of a monomer ] -- about [ 0.01 v% - ] -- the approach according to claim 19 of being 10v%.

25. The approach according to claim 19 a polymerization happens under [ of a solvent ] absent.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平11-507962

(43) 公表日 平成11年(1999) 7月13日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>C 0 8 F 4/80  
32/00

識別記号

F I

C 0 8 F 4/80  
32/00

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平8-521313  
 (86) (22) 出願日 平成8年(1996) 7月3日  
 (85) 翻訳文提出日 平成10年(1998) 1月7日  
 (86) 国際出願番号 PCT/US 96/11293  
 (87) 国際公開番号 WO 97/03096  
 (87) 国際公開日 平成9年(1997) 1月30日  
 (31) 優先権主張番号 60/000, 953  
 (32) 優先日 1995年7月7日  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

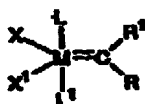
(71) 出願人 カリフォルニア インスティテュート オ  
ブ テクノロジー  
アメリカ合衆国 91125 カリフォルニア  
州 パサデナ, イースト カリフォルニア  
ブルバード 1201  
 (72) 発明者 グラップズ, ロバート, エイチ.  
アメリカ合衆国 91030 カリフォルニア  
州 サウスパサデナ, スプルーース ストリ  
ート 1700  
 (74) 代理人 弁理士 平木 祐輔 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ROMPポリマーの過酸化物架橋

(57) 【要約】

高架橋密度を有するポリシクロオレフィンの製造方法が  
開示される。オレフィンが架橋剤および触媒の存在下で  
複分解メカニズムにより重合される。架橋剤は一般に後  
硬化中に反応性種に分解して架橋を形成する過酸化物を  
含む。触媒は式：

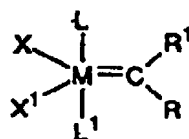


(式中、MはOsまたはRuであり、RおよびR'は水素ま  
たはC<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルキル、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>アルケニル、C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>アルキ  
ニル、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>アルコキシカルボニル、アリール、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>  
カルボキシレート、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルコキシ、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>アルケ  
ニルオキシ、C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>アルキニルオキシおよびアリールオキ  
シからなる群から選ばれた炭化水素から独立に選ばれ、  
XおよびX'はあらゆる陰イオン性リガンドから独立に  
選ばれ、かつLおよびL'はあらゆる中性電子ドナーか  
ら独立に選ばれる) のルテニウムまたはオスミウムカル  
ベン錯体である。LおよびL'はトリアルキルホスフィ

ンリガンドであることが好ましく、そのホスフィンリガ  
ンドのアルキル基の少なくとも一つは二級アルキル基ま  
たはシクロアルキル基、特にP(イソプロピル)<sub>3</sub>、P(シ  
クロペンチル)<sub>3</sub>およびP(シクロヘキシル)<sub>3</sub>であっても  
よい。好ましい架橋剤は過酸化物、例えば、*t*-ブチルペ  
ルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ-(*tert*-ブ  
チルペルオキシ)ヘキシン-3、ジ-*tert*-ブチルペ  
ルオキシド、および2, 5-ジメチル-2, 5-ジ-(*ter*  
-ブチルペルオキシ)ヘキサンまたはこれらの混合物で  
ある。オレフィンは環状(例えば、単環式、二環式また  
は三環式)または非環式であってもよい。ノルボルネン  
またはノルボルネン誘導体が特に好ましい。

## 【特許請求の範囲】

1. オレフィンを架橋剤および触媒の存在下で重合する工程を含んでなるポリシクロオレフィンの製造方法であって、前記架橋剤が過酸化物を含み、かつ前記触媒が式：



(式中、

MはOsまたはRuであり、

RおよびR'は水素またはC<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルキル、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>アルケニル、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>アルキニル、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>アルコキシカルボニル、アリール、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>カルボキシレート、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルコキシ、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>アルケニルオキシ、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>アルキニルオキシおよびアリールオキシからなる群から選ばれた炭化水素から独立に選ばれ、

XおよびX'はあらゆる陰イオン性リガンドから独立に選ばれ、かつ

LおよびL'はあらゆる中性電子ドナーから独立に選ばれる)

のルテニウムまたはオスミウムカルベン錯体であるポリシクロオレフィンの製造方法。

2. 前記架橋剤がt-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ- (tert-ブチルペルオキシ) ヘキシン-3、ジ-tert-ブチルペルオキシド、および2, 5-ジメチル-2, 5-ジ- (tert-ブチルペルオキシ) ヘキサンまたはこれらの混合物からなる群から選ばれた過酸化物を含む請求項1に記載の方法。

3. 架橋剤の量が触媒、架橋剤およびモノマーの混合物の約0.01 v%~約10 v%である請求項1に記載の方法。

4. オレフィンが環状または非環式である請求項1に記載の方法。

5. LおよびL'がトリアルキルホスフィンリガンドである請求項1に記載の方法。

6. LおよびL'がP (イソプロピル)<sub>3</sub>、P (シクロペンチル)<sub>3</sub>およびP (シクロヘ

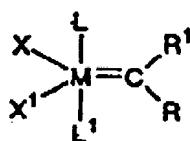
キシル)<sub>3</sub>からなる群から独立に選ばれる請求項5に記載の方法。

7. 重合が溶媒の不在下で起こる請求項1に記載の方法。

8. 環状オレフィンがノルボルネンまたはノルボルネン誘導体である請求項4に記載の方法。

9. 環状オレフィンがジシクロペンタジエンである請求項8に記載の方法。

10. a) オレフィンを過酸化物の存在下で触媒で重合してポリシクロオレフィンポリマーを生成する工程〔前記触媒は式：



(式中、

MはOsまたはRuであり、

RおよびR'は水素またはC<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルキル、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>アルケニル、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>アルキニル、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>アルコキシカルボニル、アリール、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>カルボキシレート、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルコキシ、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>アルケニルオキシ、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>アルキニルオキシおよびアリーロキシからなる群から選ばれた炭化水素から独立に選ばれ、

XおよびX'はあらゆる陰イオン性リガンドから独立に選ばれ、かつ

LおよびL'はあらゆる中性電子ドナーから独立に選ばれる)

のルテニウムまたはオスミウムカルベン錯体である〕、

b) 過酸化物をポリマー中で分解して前記過酸化物の反応性種を生成する工程、および

c) 前記反応性種を使用してポリマー中に架橋を形成する工程を含んでなるポリシクロオレフィンの製造方法。

11. LおよびL'がトリアルキルホスフィンリガンドである請求項10に記載の方法。

12. 前記触媒中、LおよびL'がP(イソプロピル)<sub>3</sub>、P(シクロペンチル)<sub>3</sub>お

よびP(シクロヘキシル)<sub>3</sub>からなる群から独立に選ばれる請求項11に記載の方法

。

13. 前記過酸化物が $t$ -ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ- $(t$ -ブチルペルオキシ)ヘキシン-3、ジ- $tert$ -ブチルペルオキシド、および2, 5-ジメチル-2, 5-ジ- $(tert$ -ブチルペルオキシ)ヘキサンまたはこれらの混合物からなる群から選ばれる請求項10に記載の方法。

14. 過酸化物の量が触媒、過酸化物およびモノマーの混合物の約0.01 v%～約10 v%である請求項10に記載の方法。

15. オレフィンが環状または非環式である請求項10に記載の方法。

16. 環状オレフィンがノルボルネンまたはノルボルネン誘導体である請求項15に記載の方法。

17. 環状オレフィンがジシクロペンタジエンである請求項16に記載の方法。

18. 重合が溶媒の不在下で起こる請求項10に記載の方法。

19. a) ポリシクロオレフィンポリマーを過酸化物および触媒の存在下で生成する工程（前記触媒は $(P(\text{シクロペンチル})_3)_2Cl_2RuCHPh$ または $(P(\text{シクロヘキシル})_3)_2Cl_2RuCHPh$ である）、

b) 過酸化物を分解してポリマー中に遊離基種を生成する工程、および

c) そのポリマーを遊離基で架橋する工程

を含んでなるオレフィンの複分解重合方法。

20. オレフィンが環状または非環式である請求項19に記載の方法。

21. 環状オレフィンがノルボルネンまたはノルボルネン誘導体である請求項20に記載の方法。

22. 環状オレフィンがジシクロペンタジエンである請求項21に記載の方法。

23. 前記過酸化物が $t$ -ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ- $(t$ -ブチルペルオキシ)ヘキシン-3、ジ- $tert$ -ブチルペルオキシド、および2, 5-ジメチル-2, 5-ジ- $(tert$ -ブチルペルオキシ)ヘキサンまたはこれらの混合物からなる群から選ばれる請求項19に記載の方法。

24. 過酸化物の量が触媒、過酸化物およびモノマーの混合物の約0.01 v%～約10 v%である請求項19に記載の方法。

25. 重合が溶媒の不在下で起こる請求項19に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## ROMPポリマーの過氧化物架橋

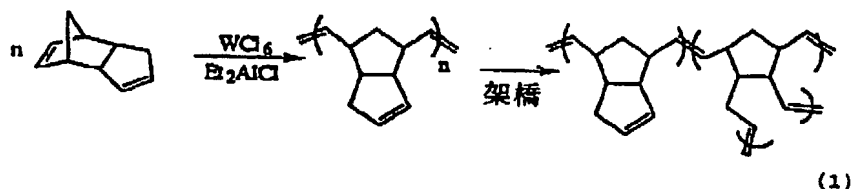
## 発明の分野

本発明は高密度架橋を有するポリマーの製造方法に関する。更に詳しくは、本発明は高密度架橋を有するポリマーを生成するオレフィン複分解重合方法に関する。

## 背景

環状オレフィンの複分解重合は開環複分解重合 (ROMP) により高重合体をもたらす。ROMPに使用された初期触媒はチーグラ型のものであった。これらの触媒はそれほどはっきりと定義されるものではなく、初期遷移金属ハライドとアルキルアルミニウムの如き還元剤の反応により生成された。

市販を目的として開発された複分解重合は反応 1 に示されるようなジシクロペンタジエンモノマーの反応射出成形 (RIM) である。



この方法では、金属ハライド成分および還元剤成分がモノマーと別々に混合される。混合すると、触媒が生成され、混合物が硬化用の金型に注入される。

タングステンまたはモリブデンをベースとする種々の触媒が、例えば、米国特許第4,400,340号、同第4,380,617号および同第4,701,510号明細書に開示されているように、この種の重合について記載されていた。得られるポリマーの増大された耐溶剤性、例えば、低いゲル膨潤が低レベルの架橋剤の添加により得られる。しかしながら、典型的には、これらの反応では、モノマーは高度に精製される必要があり、水およびアルコールの如き触媒毒が回避される必要がある。

過去8年にわたって、環状オレフィンのROMP用の良く特定された初期遷移金属

触媒が開発された。例示触媒として、L. K. Johnsonら、J. Am. Chem. Soc., 115, 8167-8177 (1993) およびD. L. Ginら、J. Am. Chem. Soc., 114, 3167-3169 (1992) に開示

されたものが挙げられる。これらの触媒は、殆どの場合に、“リビング”方法によりオレフィンを重合する多数の金属炭素結合を含む簡単な有機金属錯体である。これらの触媒はほぼ単分散され、かつ構造上均一なポリマーを調製するのに使用されていた。例えば、R. H. Grubbs, Pure Appl. Chem. A31(11), 1829-1833 (1994) および本発明の特許権者に譲渡された1994年7月29日に出願された米国特許出願第08/282, 827号および同第08/282, 826号（これらの全てが参考として本明細書に含まれる）を参照のこと。最初に研究されたこのような触媒はタングステンおよびモリブデンをベースとしたが、活性系列のVIII族ROMP触媒が最近調製された。これらの新しい触媒は広範囲の官能性がポリマー側鎖にとり込まれることを可能にする。このファミリーの錯体の最も重要な員はビスホスフィンジハロルテニウムカルベン錯体である。例えば、参考として本明細書にそのまま含まれるS. T. Nguyenら, J. Am. Chem. Soc., 115, 9858-9859 (1989) および米国特許第5, 312, 940号明細書を参照のこと。また、これらの同触媒はファインケミカルズおよびブロックコポリマーを合成するのに使用し得る。例えば、G. C. Fuら, J. Am. Chem. Soc., 115, 9856-9857 (1993)、Z. Wuら, Macromolecules, 26, 4975-4977 (1993)、Z. Wuら, Macromolecules, 27, 6700-6703 (1994)、L. K. Johnsonら, J. Am. Chem. Soc., 115, 8130-8145 (1993)、S. T. Nguyenら, J. Am. Chem. Soc., 114, 3974-3975 (1992)、およびB. T. Flattら, Organometallics, 13, 2728-2732 (1994) を参照のこと。

最初にはっきりと定義されたルテニウム複分解触媒は反応2に示されるようにトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウムジクロリドとジフェニルシクロプロペンの反応により調製された。



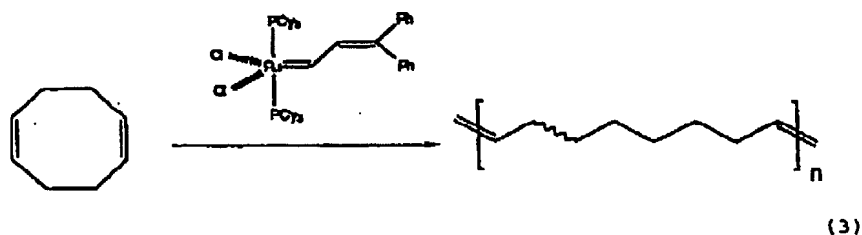
その他のルテニウム類似体をベースとする化合物、例えば、含リン（ウィティッ

ヒ型）試薬またはその他の方法により調製されたジアゾメタン誘導体がまた複分



解反応を触媒作用する。

上記ルテニウムカルベン錯体はノルボルネンまたはその他の歪のある (strained) オレフィン、例えば、トランス-シクロオクテンのリビング重合を触媒作用する。得られるノルボルネンポリマーは末端キャップされ、1.2の多分散性を示す。多分散性の幅は重合の速度に関する触媒の遅い開始の結果である。トリシクロヘキシルホスフィンについてトリフェニルホスフィンリガンドの簡単な交換が活性の著しい増大をもたらした。トリシクロヘキシルホスフィンルテニウムカルベン触媒は歪のないオレフィンを重合し、反応3に示されるように非環式オレフィンの複分解を誘導する。



水性溶媒または非水性溶媒中のノルボルネンおよびノルボルネン様誘導体、例えば、ジシクロペンタジエン (DCPD) の重合におけるトリシクロヘキシルホスフィンルテニウム (またはオスミウム) カルベン触媒の適用が、参考として本明細書にまた含まれる、米国特許第5,342,909号明細書に記載されている。

高密度架橋を有するポリマーはそれらの改良された機械強度および低いゲル膨潤のために望ましい。しばしば、架橋はポリマーと反応して架橋を形成する化合物の使用により達成される。加工の容易さのために、架橋剤がモノマーおよび触媒を含む反応混合物中にしばしば添加される。これらの物質が重合反応を変化または抑制し、または触媒を毒する場合、その他の手段が架橋を達成するのに見出される必要がある。

#### 発明の要約

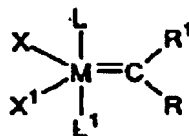
本発明は改質剤の存在下でオレフィンの接触複分解重合を可能にすることによりこれらの欠点を解消する。非常に高い架橋密度を有するポリマーが、触媒を失

活しないで、改質剤の存在下で簡単かつ効率良く製造し得る。得られるポリマー

は耐溶剤性であり、かつ機械的に強い。また、通常の方法で成功裏に重合し得る低純度を有する或る種のモノマー（例えば、85～95%のジシクロペンタジエン）が既に報告された複分解触媒を使用して本発明に従って重合されて高架橋密度材料を製造し得る。

一般に、本発明の方法では、“改質剤”または架橋剤がモノマー、例えば、環状オレフィン、および触媒と混合される。モノマーが複分解メカニズムにより重合し、次に架橋剤が、例えば、高温で分解して得られるポリマーと反応して架橋を形成する活性種を生成する。触媒は改質剤の存在下で失活されず、または毒されない。

一実施態様において、本発明はオレフィンを架橋剤過酸化物の存在下で触媒と混合する工程を含んでなるポリシクロオレフィンの製造方法であり、その架橋剤は過酸化物を含み、かつ触媒は式：



（式中、

MはOsまたはRuであり、

RおよびR'は水素またはC<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルキル、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>アルケニル、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>アルキニル、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>アルコキシカルボニル、アリール、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>カルボキシレート、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルコキシ、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>アルケニルオキシ、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>アルキニルオキシおよびアリールオキシからなる群から選ばれた炭化水素から独立に選ばれ、

XおよびX'はあらゆる陰イオン性リガンドから独立に選ばれ、かつ

LおよびL'はあらゆる中性電子ドナーから独立に選ばれる)

のルテニウムまたはオスミウムカルベン錯体である。

別の実施態様において、本発明はオレフィンを上記過酸化物の存在下で触媒で重合し、ポリマー中の過酸化物を分解して過酸化物の反応性種を生成し、そして

その反応性種を使用してポリマー中に架橋を形成する工程を含んでなるポリシク

ロオレフィンの製造方法である。

これらの実施態様のいずれかでは、複分解反応により生成されたポリマーが高温で後硬化されて高密度架橋を有するポリマーを生成し得る。

好適なモノマーとして、複分解反応により重合し得るモノマー、例えば、環状オレフィン（単環式オレフィン並びに二環式ジオレフィンおよび三環式ジオレフィンを含む）および非環式オレフィン、例えば、非環式のジオレフィンまたは高級オレフィンが挙げられる。

その方法に好ましい触媒として、 $L$ および $L'$ が $P$ （イソプロピル）<sub>3</sub>、 $P$ （シクロペンチル）<sub>3</sub>および $P$ （シクロヘキシル）<sub>3</sub>から独立に選ばれる触媒が挙げられる。

好ましい架橋剤は過酸化物、例えば、アルキルペルオキシド、特にtert-ブチルペルオキシドまたはジ-tert-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-（tert-ブチルペルオキシ）ヘキシン-3,2,5-ジメチル-2,5-ジ-（tert-ブチルペルオキシ）ヘキサンまたはこれらの混合物である。反応混合物中の過酸化物の量は合計のモノマー／触媒／架橋剤混合物の0.01 v%～10 v%であることが好ましい。

重合は溶媒の不在下で行い得る。

#### 詳細な説明

一般に、本発明の方法は、混合物の粘度が増大して流動点の丁度下になるまで、触媒、モノマーおよび改質剤を室温で一緒に混合することを必要とする。次にその混合物は好ましくは約35-45℃～約140℃に予熱された金型に注入される。

重合反応の発熱までの時間は一般に約5分～6時間であり、その時点で混合物の粘度が迅速に増大する。

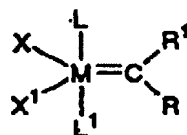
複分解中の発熱までの時間は、その他の因子の中でも、混合物中のモノマー対触媒の比およびモノマーの純度により決定される。モノマー対触媒の比は約100:1～約10,000:1であってもよい。特定のモノマーおよび触媒に関する比は、製造されるポリマーの最終的な性質をコントロールするためにこの範囲の外であってもよい。

約100:1の比では、ポリマーが比較的硬質である傾向があり、一方、約1

0,000:1の比では、得られるポリマーが軟質である傾向がある。10,000:1より高い比は更に軟質のポリマーを生じるものと予想される。

発熱直後に、ポリマーが金型から除去され、次に高温、好ましくは過酸化物の分解点より上で、その温度における過酸化物の1～3半減期にほぼ等しい期間にわたって、後硬化される。高密度架橋が後硬化中にポリマー中で達成される。

本発明の方法に使用するのに適した触媒として、種々の官能基の存在下で安定であり、かつ歪みのない環状オレフィンおよび幾つかの非環式オレフィンのオレフィン複分解反応を触媒作用するのに使用し得るルテニウムまたはオスミウムカルベン錯体が挙げられる。これらの触媒およびそれらの製造方法が米国特許第5,342,909号および同第5,312,940号に開示されており、これらのそれぞれが参考として本明細書に含まれる。一般に、これらの触媒は式



(式中、

MはOsまたはRuであり、

RおよびR'は水素またはC<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルキル、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>アルケニル、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>アルキニル、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>アルコキシカルボニル、アリール、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>カルボキシレート、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルコキシ、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>アルケニルオキシ、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>アルキニルオキシおよびアリールオキシからなる群から選ばれる炭化水素から独立して選ばれ、

XおよびX'はあらゆる陰イオン性リガンドから独立して選ばれ、かつ

LおよびL'はあらゆる中性電子ドナーから独立して選ばれる)

により記載し得る。X、X'、LおよびL'のいずれか二つまたは三つは必要により一緒に結合してキレート化多座配位子を形成してもよい。

LおよびL'の例示として、ホスフィン、スルホン化ホスフィン、ホスファイト、ホスフィニト、ホスホニト、アルシン、スチピン、エーテル、アミン、アミ

ド、スルホキシド、カルボニル、ニトロシル、ピリジンまたはチオエーテルが挙

げられる。

好ましい実施態様では、本発明の複分解重合は、 $L$ および $L'$ がトリアルキルホスフィンである上記式のルテニウムまたはオスミウムカルベン触媒、特に米国特許出願第08/282,827号および同第08/282,826号明細書に示されているような、ホスフィンのアルキル基の少なくとも一つが二級アルキル基またはシクロアルキル基、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基またはイソプロピル基である触媒を使用して行われる。

本発明に使用される幾つかの触媒を雰囲気、例えば、酸素から保護することが望ましい場合がある。例えば、 $(P(\text{シクロペンチル})_3)_2Cl_2RuCHCHPh_2$  およびそのシクロヘキシルホスフィン類似体は必要とされるまで窒素雰囲気下で乾燥ボックス中で貯蔵されてもよい。乾燥ボックス中で、触媒の所望の量がバイアルに計量され、キャップされ、そして重合反応中の使用のためにそのグローブボックスから除去され得る。

好適なモノマーとして、複分解メカニズムにより重合し得るオレフィン、例えば、ジシクロペンタジンを含む、ノルボルネン誘導体が挙げられる。モノマーは環状または非環式であってもよく、後者は重合するために少なくともジオレフィンである。

触媒との接触前にモノマーを前処理するのが望ましい場合がある。例えば、DCPDは95%の純度として商業的に供給されてもよい。p-tert-ブチルカテコールは早期のラジカル重合を阻止するための添加剤である。複分解重合の前に、モノマーは精製されてもよい。活性化された中性酸化アルミニウム (Fluka #06300) によるDCPDの濾過が酸化防止剤を除去する。

触媒は官能基の存在下で安定であるので、モノマーを重合の前に過酸化物の如き改質剤と混合し得る。典型的には0.01-10v%の量の或る種のアルキルペルオキシドが特に有益である（この範囲内のより多い量は重合度を低下する傾向がある）。ジ-tert-ブチルペルオキシドを含む、tert-ブチルペルオキシドの如きアルキルペルオキシドが望ましい程に高い架橋密度をポリマーに与える。2種の好ましい過酸化物が、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシ

ン-3 およびジ-tert-ブチルペルオキシドを含む、商品名LUPERSOL 130 (ELS Atochem North America Inc. Fine Chemicals Groupから) として、また2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (tert-ブチルペルオキシ) ヘキサンおよびジ-tert-ブチルペルオキシドを含む、LUPERSOL 101として市販されている。

本発明の方法では、好ましくは重合反応の発熱後および後硬化中に、過酸化物が高温で分解して、遊離基またはその他の反応性種を生成する。得られるポリマーは耐溶剤性を大幅に増大し、これは増大した架橋密度のためと考えられる。

増大した架橋密度は減少したゲル膨潤と相関関係がある。以下に更に詳しく説明される、表 I に示されるように、本発明に従って調製されたポリマーは、同一のルテニウム触媒を使用するが過酸化物を添加しないで調製されたポリマーと比べて著しく増大された耐溶剤性を有することがわかった。

#### 実施例 1 : DCPDモノマーの精製

DCPD 500mLを真空下で1 インチの酸化アルミニウムを含む150mLの中間多孔度の焼結ガラス濾過器により1 リットルの丸底フラスコに濾過する。使用前に、酸化アルミニウムをオープン中で120℃で貯蔵する。低い凝固点を有する低グレードのDCPDを同様の精製処理後に使用することができる。

#### 実施例 2 : DCPDモノマーの脱気

上記精製DCPDを含む丸底フラスコに、1 インチの磁気攪拌棒を加える。フラスコを30~35℃の水浴に入れ、0.10mmHgの真空のもとで1.5時間攪拌する。次に脱気したDCPDを真空下で貯蔵し、光から保護して早期のラジカル重合を阻止する。

#### 実施例 3 : 過酸化物を使用しないDCPD重合

1 インチの磁気攪拌棒を含む250mLの三角フラスコに、上記のようにして精製され、脱気されたDCPD (147.9g、150mL、1.12モル、5000当量) および(P (シクロペンチル)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>RuCHCHPh<sub>2</sub> (188.5mg、0.224ミリモル、1 当量) を添加した。攪拌を開始し、アルゴンをフラスコにゆっくりと流し込んだ。そのオレンジ色の溶液を、それが高度に粘稠になるまでアルゴン雰囲気下にて室温で8 分間攪

拌した。次にその溶液を予め120℃で貯蔵しておいた結晶化皿 (直径14.6cm) に注入し、空気に晒した。2 分後に、その溶液がゲル化し始め、煙の発生が2 分後に

観察された。この時点で、重合が完結したことが明らかであり、結晶化皿を室温まで冷却した。ポリマーは結晶化皿の側面から容易に分離した。ポリマーを120℃で3時間にわたって後硬化してポリ(DCPD) (141.1g、収率95.4%)を得た。

#### 実施例4：過酸化物を使用するDCPD重合

1インチの磁気攪拌棒を含む250mLの三角フラスコに、上記のようにして精製され、脱気されたDCPD (147.9g、150mL、1.12モル、5000当量) および(P(シクロペンチル)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>RuCHCHPh<sub>2</sub>触媒 (188.5mg、0.224ミリモル、1当量) を添加した。次にLUPERSOL 130 (4.5mL、3%v/v) を添加し、攪拌をアルゴンの遅い流れのもとに開始した。そのオレンジ色の溶液を、それが高度に粘稠になるまでアルゴン雰囲気下にて室温で8分間攪拌した。次にその溶液を120℃に予熱された結晶化皿 (直径14.6cm) に注入し、空気に晒した。2分後に、その溶液がゲル化し始め、煙の発生が2分後に観察された。この時点で、重合が完結したことが明らかであり、結晶化皿を室温まで冷却した。ポリマーは結晶化皿の側面から容易に分離し、これを120℃で3時間にわたって後硬化した。ポリ(DCPD) (139.4g、収率94.3%) を製造した。

#### 実施例5：ポリ(DCPD)のゲル膨潤

下記の表1は従来技術および本発明の方法に従って調製されたポリ(DCPD)のゲル膨潤実験の比較結果を要約するものである。

本発明のポリ(DCPD)を以下のようにして調製した。1 1/2インチの磁気攪拌棒を含む250mLの三角フラスコに、上記のようにして精製され、脱気されたDCPD (67.1g、68.1mL、0.51モル、4000当量)、続いてLUPERSOL 130 (0.68mL、1%v/v) を添加した。その混合物を窒素流のもとに3分間ゆっくりと攪拌した。

(P(シクロペンチル)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>RuCHCHPh<sub>2</sub> (106.0mg、0.126ミリモル、1当量) を添加し、混合物を攪拌した。混合物が約7分30秒後に高度に粘稠になるまで、室温で窒素雰囲気下にて攪拌を続けた。次にその溶液を40℃で予め貯蔵されたアル

ミニウム金型 (2.54 cm x 1.27 cm x 20.32 cm長さ) に注入し、空気に晒した。約3分後に、その溶液は157℃の温度で14分35秒のピーク発熱でゲル化し始めた。この時点で、重合が完結したことが明らかであり、金型を室温まで冷却した。得られ

るポリマーをアルミニウム金型から除去し、190℃で1 1/2時間にわたって後硬化した。

ゲル膨潤サンプルを計量し、溶媒としてオルト-キシレンまたはトルエンのいずれかを含むフラスコに入れ、数時間にわたって還流した。所定の時間の期間にわたって溶媒中で加熱した後、片を除去し、乾燥させ、再度計量した。その重量増加量を初期重量で割り、100を掛けることにより、%ゲル膨潤を計算した。

表 1

実験	モノマー / 触媒	過酸化物 % 容量	後硬化前の ゲル膨潤	後硬化後の ゲル膨潤	後硬化	ゲル膨潤 の条件	過酸化物 の型
1	5000:1	0	-	155%	120°C/1½ h	B	E
2	5000:1	3%	-	116%	120°C/1½ h	B	E
3	5000:1	0	70.85%	-	-	A	
4	5000:1	0		67.28%	190°C/1½ h	A	
5	5000:1	0		62.49%	190°C/1½ h	A	
6	5000:1	3%	51.40%	-	-	A	E
7	5000:1	3%	-	0.35%	190°C/1½ h	A	E
8	5000:1	3%	-	0.51%	190°C/1½ h	A	E
9	5000:1	1%	65.45%	-	-	A	E
10	5000:1	1%	-	0%	190°C/1 h	A	E
11	7500:1	3%		反応せず <sup>1</sup>			H
12	5000:1	4%	-	1.78%	190°C/1 h	D	F
13	5000:1	4%	-	1.31%	190°C/1 h	D	F
14	7500:1	3%		反応せず <sup>1</sup>	-		I
15	7500:1	4%	-	1.60%	190°C/1 h	C	G
16	7500:1	4%	-	1.22%	190°C/1 h	C	G
17	5000:1	0.4%		反応せず <sup>1</sup>			J
18	5000:1	1%		反応せず <sup>1</sup>			K
19	5000:1	1%		不完全な 反応			L

<sup>1</sup> サンプルの目視検査による



- A : 還流して11時間のオルトキシレン
- B : 還流して2時間のトルエン
- C : 還流して8時間のオルトキシレン
- D : 還流して10.5時間のオルトキシレン
- E : LUPERSOL 130
- F : t-ブチルペルオキシド98%
- G : LUPERSOL 101
- H : ベンゾイルペルオキシド97%
- I : LUCIDOL 75 (Elf Atochem North America Inc. から市販されている、ベンゾイルペルオキシドの商品名)
- J : t-アミルペルベンゾエート
- K : t-ブチルヒドロペルオキシド
- L : LUPERSOL 231

表に見られるように、ゲル膨潤は、本発明の或る種の過酸化物（型EおよびG [それぞれ、LUPERSOL 130および101] 並びに型F [t-ブチルペルオキシド]）の存在下で重合されたポリ(DCPD)では著しく減少する。本発明のこれらの過酸化物の添加および後硬化の技術は、ゲル膨潤を殆ど示さないポリ(DCPD)をもたらす。こうして、本発明に従って製造されたポリ(DCPD)は溶剤吸収に対する耐性が増大する。

また、表1は種々のその他の過酸化物の存在下でDCPDを重合するのに成功しない試験に関するデータをも含む（実験11、14、17、18および19）。これらのサンプルの目視検査は、重合が殆ど起こらず、または全く起こらないことを明らかにした。重合はこれらの過酸化物による触媒毒または重合反応のその他の抑制のために達成されなかったものと考えられる。

また、表は120℃/1.5時間の後硬化が190℃/1時間の後硬化よりも高密度架橋を生じるのに有効ではないことを示唆するデータ（実験1および2）をも含む。

本発明が上記に詳述される好ましい実施態様および実施例を参考として開示さ

れるが、これらの実施例は限定の意味よりも例示として意図されることが理解さ

れるべきである。何となれば、本発明の範囲および精神内の多くの改良が当業者に容易に思いつくことが意図されており、添付の請求の範囲がこのような改良を含むことが意図されているからである。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US96/11293

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC(6) : C08F 8/00 US CL : 525/332.1, 332.8, 333.8, 387 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 525/332.1, 332.8, 333.8, 387 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5,274,026 A (BENEDIKT et al.) 28 December 1993.	1-25
A	US 5,069,943 A (HARA et al.) 03 December 1991.	1-25
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" documents referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" documents published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later documents published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, each combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 09 SEPTEMBER 1996		Date of mailing of the international search report 11 OCT 1996
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230		Authorized officer <i>LW for</i> BERNARD LIFMAN Telephone No. (703) 308-2351

Form PCT/ISA/210 (second sheet)(July 1992)\*

Best Available Copy

---

フロントページの続き

(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(KE, LS, MW, SD, SZ, UG), UA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN

(72) 発明者 ウッドソン, チャールズ, エス., ジュニア

アメリカ合衆国 71203 ルイジアナ州  
モンロー, オールド スターリントン ロード  
ナンバー 178 3111